

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-040206

(43)Date of publication of application : 13.02.2001

(51)Int.Cl.

C08L 77/00  
 C08J 3/24  
 C08K 5/01  
 C08K 5/02  
 C08K 5/03  
 C08K 5/06  
 C08L 65/00

(21)Application number : 11-216422

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 30.07.1999

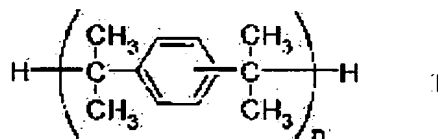
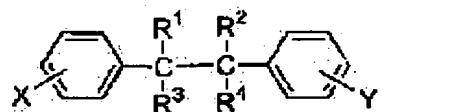
(72)Inventor : WATANABE TAKASHIGE  
 OKADA HIROSHI  
 NAKAMURA TOMOYUKI

## (54) POLYAMIDE-BASED RESIN COMPOSITION AND ITS CROSS-LINKED PRODUCT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition efficiently cross-linkable and excellent in heat resistance, mechanical properties, etc., by adding a specific radical former and a polyfunctional monomer to a polyamide-based resin.

SOLUTION: This composition comprises (A) a polyamide-based resin (e.g. a polyamide obtained by a condensation polymerization of an aliphatic, an alicyclic or an aromatic diamine such as hexamethylenediamine with an aliphatic, an alicyclic or an aromatic dicarboxylic acid such as adipic acid), (B) a radical former selected from a 1,2-diphenylethane derivative represented by formula I (R1 to R4 are each H, a halogen or the like; X and Y are each H, a halogen or the like) (e.g. 2,3-dimethyl-2,3-diphenylbutane) or a diisopropylbenzene oligomer represented by formula II (n is 2-50) and (C) a polyfunctional monomer having  $\geq 2$  carbon-carbon double bonds in the molecule (e.g. triallyl isocyanurate). The amounts of the respective components used based on 100 pts.wt. of the component A are preferably 0.01-10 pts.wt. of the components B and C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-40206

(P2001-40206A)

(43)公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 77/00		C 0 8 L 77/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24	C F G	C 0 8 J 3/24	C F G Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/01		C 0 8 K 5/01	
5/02		5/02	
5/03		5/03	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-216422

(22)出願日 平成11年7月30日 (1999.7.30)

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72)発明者 渡辺 恭成

愛知県半田市青山2丁目12番地の8

(72)発明者 岡田 博

愛知県常滑市検原字長曾9番の50

(72)発明者 中村 知之

愛知県知多郡武豊町向陽1丁目31番の2

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド系樹脂組成物及びその架橋物

(57)【要約】

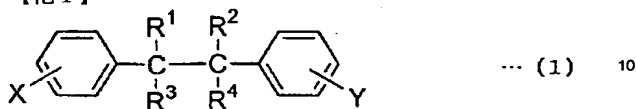
【課題】 効率よく架橋可能なポリアミド系樹脂組成物、及びそれから得られる成形性や耐熱性等が向上した架橋型ポリアミド系樹脂を提供する。

【解決手段】 (A)ポリアミド系樹脂と、(B)特定構造の1, 2-ジフェニルエタン誘導体またはジイソプロピルベンゼンオリゴマーから選ばれる1種のラジカル発生剤と、(C)分子中に少なくとも2個以上の炭素間二重結合を有する多官能モノマーとからなるポリアミド系樹脂組成物、及びそれを220～320℃の温度で加熱・架橋して得られる架橋型ポリアミド系樹脂。

## 【特許請求の範囲】

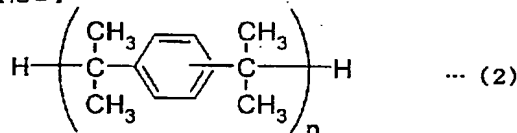
【請求項 1】 (A) ポリアミド系樹脂と、(B) 下記一般式 (1) に示す 1, 2-ジフェニルエタン誘導体または一般式 (2) に示すジイソプロピルベンゼンオリゴマーから選ばれる 1 種以上のラジカル発生剤と、(C) 分子中に少なくとも 2 個以上の炭素間二重結合を有する多官能モノマーとからなるポリアミド系樹脂組成物。

## 【化 1】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~5 のアルキル基、炭素数 3~10 のシクロアルキル基、フェニル基または炭素数 1~5 のアルキル置換フェニル基であり、X 及び Y は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~3 のアルキル基または炭素数 1~4 のアルコキシ基を表す。)

## 【化 2】



(式中、 $n$  は平均値として 2~50 である。)

【請求項 2】 請求項 1 記載のポリアミド系樹脂組成物を 220~320℃ の温度で加熱・架橋させて得られる架橋型ポリアミド系樹脂。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、効率よく架橋可能なポリアミド系樹脂組成物及びそれから得られる成形性や耐熱性等が向上した架橋型ポリアミド系樹脂に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリアミド系樹脂は、その物理的、化学的特性が優れているため、合成繊維、フィルム、各種成形材料等として多方面にわたって利用されている。特に近年、ポリアミド系樹脂が有する耐摩耗性、耐熱性、機械的特性、電気的特性などの特性を活かしてエンジニアリングプラスチックとして種々の電子・電気部品、自動車部品、機械部品などに広く利用されるようになってきている。しかしながら、用途の拡大、多様化に伴い、樹脂に対しては更に高度な性能や特殊な機能が求められている。

【0003】 例えば、ブロー成形や押出成形をする際、ポリアミド系樹脂は熔融粘度が低くなって、成形することが困難となるため、ポリアミド系樹脂の熔融粘度の向上が求められている。また、より一層厳しい使用環境下に耐えられるように耐熱性の向上も要求されている。

一般に、熱可塑性樹脂に架橋構造や分岐構造を形成させることにより熔融粘度や耐熱性を向上できることは良く知られている。例えば、ジャーナル・オブ・ポリマー・エンジニアリング、17 巻、39~60、1997 年には、共重合ポリアミドであるナイロン 6/69 中に 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3 等のペルオキシドを添加して、190℃ で熔融混練することにより、ポリアミド系樹脂の熔融粘度を向上できることが記載されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述のペルオキシドを用いる方法は、ペルオキシドの使用温度に適した比較的融点が低いポリアミド系樹脂に対しては有効ではあるが、工業的に広く用いられているナイロン 6 やナイロン 66 のように 200℃ を越える高融点のポリアミド系樹脂に対しては、樹脂が十分に熔融する前にペルオキシドが分解してしまったり、また高温下でペルオキシドが急激に分解してしまうため、効果的に架橋を行なうことが困難であった。

【0005】 この発明は、上記従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、効率よく架橋可能なポリアミド系樹脂組成物及びそれから得られる成形性や耐熱性等が向上した架橋型ポリアミド系樹脂を提供することである。

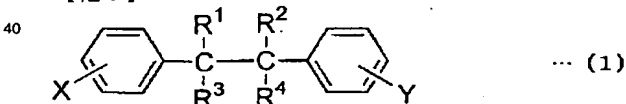
## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ポリアミド系樹脂に特定のラジカル発生剤及び多官能モノマーを添加した配合物を加熱することにより優れた架橋型ポリアミド系樹脂が得られることを見出し本発明を完成した。

【0007】 即ち、第 1 の発明は、(A) ポリアミド系樹脂と、(B) 下記一般式 (1) に示す 1, 2-ジフェニルエタン誘導体または一般式 (2) に示すジイソプロピルベンゼンオリゴマーから選ばれる 1 種以上のラジカル発生剤と、(C) 分子中に少なくとも 2 個以上の炭素間二重結合を有する多官能モノマーとからなるポリアミド系樹脂組成物である。

## 【0008】

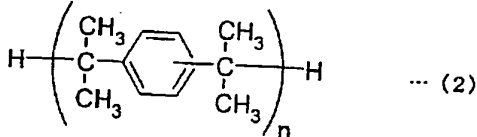
## 【化 3】



【0009】 (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~5 のアルキル基、炭素数 3~10 のシクロアルキル基、フェニル基または炭素数 1~5 のアルキル置換フェニル基であり、X 及び Y は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~3 のアルキル基または炭素数 1~4 のアルコキシ基を表す。)

## 【0010】

【化4】



【0011】(式中、nは平均値として2～50である。)

第2の発明は、第1の発明のポリアミド系樹脂組成物を220～320℃の温度で加熱・架橋させて得られる架橋型ポリアミド系樹脂である。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下に、この発明の実施形態について詳細に説明する。本発明における成分(A)のポリアミド系樹脂としては、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-または2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 3-または1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシルメタン)、m-またはp-キシリレンジアミン等の脂肪族、脂環族、芳香族等のジアミンとアジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の脂肪族、脂環族、芳香族等のジカルボン酸との重縮合によって得られるポリアミド、ε-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸の縮合によって得られるポリアミド、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタム等のラクタムから得られるポリアミドあるいはこれらの成分からなる共重合ポリアミド、これらのポリアミドの混合物等が例示される。具体的には例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6/66、ナイロン66/610、ナイロン6/11等の市販品が挙げられる。これらの中では、成形性や耐熱性を向上するという観点から、特にナイロン6及びナイロン66が好ましい。

【0013】本発明で使用する成分(B)のラジカル発生剤は、前記一般式(1)に示す1, 2-ジフェニルエタン誘導体または一般式(2)に示すジイソプロピルベンゼンオリゴマーから選ばれる1種以上の化合物であり、200℃以上の高温下で炭素間結合の開裂により有効にラジカルを発生する化合物である。一般式(1)に示す化合物としては具体的には、例えば、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジ(p-メチルフェニル)ブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジ(p-メチルフェニル)ブタン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジ(p-プロモフェニル)ブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジ(p-プロモフェニル)ブタン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジ(p-クロロフェニル)ブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジ(p-クロロフェニル)ブタン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジ(p-エトキシフェニル)ブタンが挙げられ、特に2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンが好ましい。

【0014】一般式(2)に示すジイソプロピルベンゼンオリゴマーにおいて、nは平均値として2～50であり、好ましくは3～40である。nが1の時は、架橋反応過程においてラジカルを生成することができないのでラジカル発生剤としては作用しない。一方、nが50を越えると、ポリアミド系樹脂との相溶性が低下して架橋反応効率が低下する傾向にある。

【0015】前記ジイソプロピルベンゼンオリゴマーは、ジイソプロピルベンゼンを、ポリマー・サイエンス・U. S. S. R.、1巻、341頁、1960年に記載されている方法に準じ、ジ-tert-ブチルペルオキシドのようなペルオキシドを用いて酸化多重再結合(以下、酸化重合と略記する。)の反応をさせることにより得ることができる。原料となるジイソプロピルベンゼンとしては、例えばm-ジイソプロピルベンゼン、p-ジイソプロピルベンゼン、及びm-ジイソプロピルベンゼンとp-ジイソプロピルベンゼンの混合物が挙げられる。原料としてm-ジイソプロピルベンゼンを用いた場合は、一般式(2)の構成単位はメタ体からなり、p-ジイソプロピルベンゼンを用いた場合はパラ体からなる。一方、m-ジイソプロピルベンゼンとp-ジイソプロピルベンゼンの混合物を用いた場合は、ジイソプロピルベンゼンオリゴマー中にメタ体とパラ体の構成単位が両方含まれる。

【0016】ジイソプロピルベンゼンオリゴマーの製造は通常、ペルオキシドの分解物に由来する低沸点成分を除去しながら行われる。その後、ジイソプロピルベンゼンオリゴマー以外の揮発成分を常圧下または減圧下で除去させる濃縮法ないしメタノール等の有機溶媒を用いた再沈殿法により単離精製される。その結果得られるジイソプロピルベンゼンオリゴマーは通常、分子量分布をもつ多分散型オリゴマーとなる。すなわち、一般式(2)中のnの値が異なる複数の化合物の混合物からなる。本発明においては、nの平均値が2～50の範囲であればよく、nが1の成分またはnが50を越える成分を含んでいても差し支えない。また、nが1のジイソプロピルベンゼンは希釈剤として含有させることも可能であり、そのような場合は、nの平均値は2未満であってもよい。前記平均値として定義されるnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるオリゴマーの数平均分子量から求めることができ、その値は小数点を含む実数で通常表される。

【0017】本発明のジイソプロピルベンゼンオリゴマーは、精製前のものをラジカル発生剤として用いても良いし、また前記方法により精製後のものを用いても良い。

さらに、ジイソプロピルベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、アジピン酸エステル、フタル酸エステル等の液状物質またはシリカ、炭酸カルシウム、ポリオレフィン等の固体状物質により希釈された状態でも使用可能である。

【0018】また、高温分解型のペルオキシドを本発明のラジカル発生剤と併用して使用することができる。併用可能なペルオキシドとしては具体的には、例えば $t$ -ブチルヒドロペルオキシド、 $t$ -ヘキシルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、 $p$ -メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ジヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類；ジ- $t$ -ブチルペルオキシド、ジ- $t$ -ヘキシルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス( $t$ -ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス( $t$ -ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,  $t$ -ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス( $t$ -ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン等のジアルキルペルオキシド類が挙げられる。これらペルオキシドの使用割合は、本発明のラジカル発生剤100重量部に対して100重量部以下が好ましい。

【0019】ラジカル発生剤の添加量は、ポリアミド系樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。0.01重量部未満では溶融粘度を上昇させる効果が小さい。また、10重量部を越えると多量のラジカル発生剤の分解物が残存するため、ポリアミド系樹脂の物性が低下する傾向にある。

【0020】本発明で使用される成分(C)の多官能モノマーは、分子中に少なくとも2個以上の炭素間二重結合を有する多官能性エチレン系不飽和化合物のことであり、例えばジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、 $N$ ,  $N'$ - $m$ -フェニレンビスマレイミド、ジイソプロペニルベンゼン、ポリブタジエン、多官能性(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられ、これらは単独または2種以上の組み合わせで使用される。

【0021】前記多官能性(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、1, 1, 1-トリメチロールエタジ(メタ)アクリレート、1, 1, 1-トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、1, 1, 1-

トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、1, 1, 1-トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、1, 4-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシシクロロヘキサン)プロパン、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

【0022】前記多官能モノマーの中で好ましいものは、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、 $N$ ,  $N'$ - $m$ -フェニレンビスマレイミド、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 1, 1-トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼンであり、特にトリアリルイソシアヌレートは溶融粘度を上げる効果が大きいので好ましい。

【0023】また、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、アリルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジルなどのラジカル重合性の単官能モノマーの1種または2種以上を本発明の多官能モノマーと併用して使用することが可能である。

【0024】多官能モノマーの使用量は、ポリアミド系樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。0.01重量部未満では溶融粘度を上昇させる効果が小さい。また、10重量部を越えると、ポリアミド系樹脂の物性が低下する傾向にある。

【0025】本発明において、多官能モノマーを使用せず、ラジカル発生剤のみを用いた場合には、溶融粘度はほとんど増加しない。これは、本発明のラジカル発生剤から生成するラジカルは比較的安定であり、ポリアミド系樹脂から直接水素原子を引き抜くことは困難なためと推定される。しかし、本発明のようにラジカル発生剤と多官能モノマーとを併用して使用すると、ラジカル発生剤から生成するラジカルは多官能モノマーへの付加反応を経て、より活性なラジカルに変換されるため、ポリアミド系樹脂からの水素原子引き抜きが可能となり、架橋

または分岐化反応が効率的に進行するものと考えられる。

【0026】また、その用途に応じて所望の性能をさらに付与させるため、本発明の目的を損なわない範囲の量の無機充填剤や添加剤を配合することができる。無機充填剤としては、粉粒状、平板状、鱗片状、針状、球状または中空状および繊維状が挙げられ、具体的には例えば硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、ウオラストナイト、クレー、珪藻土、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、金属粉、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラックなどの粉粒状充填剤、雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、アルミフレックなどの金属箔、黒鉛などの平板状もしくは鱗片状充填剤、シラスパルン、金属パルン、ガラスパルン、軽石などの中空状充填剤、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、ウイスキー、金属繊維、シリコンカーバイト繊維、アスベストなどの繊維状充填剤等の例を挙げることができる。これら無機充填剤の表面は、例えばステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸またはそれらの金属塩、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスまたはそれらの変性物、有機シラン、有機ボラン、有機チタネート等を使用して表面処理を施したものが好ましい。これら無機充填剤は1種又は2種以上併用することができ、添加量はポリアミド系樹脂100重量部に対して120重量部以下、好ましくは70重量部以下である。

【0027】前記添加剤としては、通常使用される難燃剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、核剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、着色剤等が挙げられる。

【0028】また、他の熱可塑性樹脂、例えばポリスチレン樹脂、HIPS樹脂（耐衝撃性ポリスチレン樹脂）、AS樹脂（アクリロニトリル-スチレン樹脂）、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂）等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、天然ゴム、合成ゴム等を添加しても差し支えない。

【0029】本発明の架橋型ポリアミド系樹脂は成分(A)、(B)及び(C)の配合物を加熱することにより、高分子ラジカルが関与したラジカル反応が生じ、ポリアミド系樹脂に分岐構造や網目状の架橋構造が形成されるため溶解粘度が増加する。本発明において架橋型とは網目状に至る前の分岐型も含まれる。即ち、架橋型ポリアミド系樹脂中に分岐構造単位及び/または架橋構造単位を部分的に有しているものである。加熱温度は220~320℃、好ましくは240~300℃、特に好ましくはポリアミド系樹脂の融点より10℃高い温度以上で、かつ290℃以下である。220℃未満ではポリ

アミド系樹脂の溶解が不十分であり、かつラジカル発生剤の分解速度が遅く架橋反応が効率的に進行しない。また320℃を越えると、樹脂の分解や異常反応を生じ好ましくない。

【0030】本発明の架橋型ポリアミド系樹脂は通常、前記成分(A)、(B)及び(C)を熔融混練することにより製造することができる。この熔融混練に使用する装置としては、例えばバンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の通常用いられる混練機により行なうことができる。

【0031】本発明の架橋型ポリアミド系樹脂の溶解粘度は、ラジカル発生剤及び多官能モノマーの添加量により調整できる。溶解粘度を僅かに上昇させたい場合は、ラジカル発生剤及び多官能モノマーの添加量を少なくし、分岐構造にとどめるかあるいは微架橋程度にすればよい。一方、溶解粘度を大きく上昇させたり、高度に架橋したものを得たい場合は、ラジカル発生剤及び多官能モノマーの添加量を多くすれば良い。

【0032】本発明の架橋型ポリアミド系樹脂は成形材料として有用であり、その溶解粘度に応じて射出成形、押出成形、ブロー成形等により各種成形品とすることができる。また、成分(A)、(B)及び(C)が配合されたポリアミド系樹脂組成物は、圧縮成形、トランスファー成形等により成形と同時に加熱架橋させることも可能である。

【0033】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、この発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部、%は特に断らない限り重量部および重量%を示す。また、各例中の略記号は以下の化合物を示す

PDIB-1：参考例1で製造されたジイソプロピルベンゼンオリゴマー

PDIB-2：参考例2で製造されたジイソプロピルベンゼンオリゴマー

BC：2，3-ジメチル-2，3-ジフェニルブタン（商品名：ブフマーBC、日本油脂（株）製）

TAIC：トリアリルイソシアヌレート

MPBM：N，N'-m-フェニレンビスマレイミド

DEDMA：ジエチレングリコールジメタクリレート

DVB：ジビニルベンゼン

【0034】参考例1（PDIB-1の合成）

攪拌機、温度計、滴下漏斗、低沸点物の留去装置を備えた200mlの4つ口フラスコにm-ジイソプロピルベンゼン5.9、4%およびp-ジイソプロピルベンゼン40.6%からなるジイソプロピルベンゼンの混合物50gを入れた。フラスコの空間部分を攪拌しながら窒素ガスで置換した。その後、攪拌下、内容物の温度を130~170℃に保ちながら、ジ-tert-ブチルペルオキシド90gを7時間にわたって滴下した。そして滴下操作の一方で、ジ-tert-ブチルペルオキシドの分解物であるt

ブタノール等の低沸点成分の留去操作を行なった。留去操作が完了してから冷却し、固形物 (PDIB-1) 4.2 g を得た。

【0035】この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定した結果、ジイソプロピルベンゼン単位由来の芳香族プロトン、メチルプロトン、メチンプロトンのシグナルが観測された。さらに、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (以下、GPCと略記。) により測定されたポリスチレン換算の数平均分子量は920であり、得られた化合物は、一般式 (2) 中のnが平均で5.7であるジイソプロピルベンゼンオリゴマーであることが確認された。

【0036】参考例2 (PDIB-2の合成)

ジ-tert-ブチルペルオキシドの添加量を120gに代えた他は、参考例1に準じて合成を行なった。その結果、固形物 (PDIB-2) 4.3 g を得た。この化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定した結果、ジイソプロピルベンゼン単位由来の芳香族プロトン、メチルプロトン、メチンプロトンのシグナルが観測された。さらに、GP

$$\text{ゲル分率 (\%)} = \frac{\text{混合溶剤浸漬後の試料乾燥重量}}{\text{混合溶剤浸漬前の試料重量}} \times 100 \quad \dots (1)$$

【0039】によりゲル分率を求めた。ゲル分率は架橋度を表すものであり、数値が高いほど架橋度が高いことを示す。ラジカル発生剤、多官能モノマー、最終トルク

Cにより測定されたポリスチレン換算の数平均分子量は2210であり、得られた化合物は、一般式 (2) 中のnが平均で13.8であるジイソプロピルベンゼンオリゴマーであることが確認された。

【0037】実施例1

ナイロン66 (UBEナイロン2020B、宇部興産 (株) 製) 100部、BC0.5部、TAIC0.1部をバンバリーミキサーを用いて温度280℃、回転数100rpmの条件で10分間溶融混練した。溶融混練10分後のトルク値を最終トルク値として測定した。最終トルク値は樹脂の溶融粘度を表すものであり、数値が高いほど溶融粘度が高いことを示す。得られた混練物から試料を約0.2g採取し、それを容積比で1:1のフェノール/テトラクロロエタン混合溶剤10ml中に還流温度で30分間浸漬した。混合溶剤に溶解しなかった試料の乾燥重量を測定し、下記数式 (1)

【0038】

【数1】

値及びゲル分率に関する結果を表1に示した。

【0040】

【表1】

表1

		ラジカル発生剤		多官能モノマー		最終トルク値 (kgf-cm)	ゲル 分率 (%)
		種類	添加量 (部)	種類	添加量 (部)		
実 施 例	1	BC	0.5	TAIC	0.1	27	0
	2	BC	0.5	TAIC	0.3	44	0
	3	BC	0.5	TAIC	0.5	75	59
	4	PDIB-1	0.5	TAIC	0.5	52	0
	5	PDIB-2	0.5	TAIC	0.5	54	0
	6	BC	1.0	TAIC	1.0	69	90
	7	PDIB-1	1.0	TAIC	1.0	127	74
	8	BC	0.5	HPBW	0.5	24	0
	9	BC	0.5	DEDMA	0.5	25	0
	10	BC	0.5	DVB	0.5	26	0
比 較 例	1	-	-	-	-	10	0
	2	-	-	TAIC	1.0	11	0
	3	BC	1.0	-	-	10	0

【0041】(注) 添加量はナイロン66の100重量部に対する重量部を示す。

【0042】実施例2~10

実施例1においてラジカル発生剤の種類と添加量および

多官能モノマーの種類と添加量を表1の通りに代えた他は、実施例1に準じて実施した。結果を表1に示した。

【0043】実施例11

ポリアミド系樹脂としてナイロン6 (鐘紡 (株) 製、商

品名：MC100L)を用い、混練温度を240℃に代えた他は実施例1に準じて実施した。熔融混練10分後の最終トルク値は、ナイロン6のみを熔融混練して得られた値よりも上昇することが確認された。

#### 【0044】比較例1

実施例1においてBC及びTAICを添加しない他は実施例1に準じて実施した。結果を表1に示した。

#### 【0045】比較例2

実施例6においてBCを添加しない他は実施例6に準じて実施した。結果を表1に示した。

#### 【0046】比較例3

実施例6においてTAICを添加しない他は実施例6に準じて実施した。結果を表1に示した。

【0047】表1の実施例1～10と比較例1の比較から、ポリアミド系樹脂に特定のラジカル発生剤と多官能モノマーを添加し、加熱処理して得られる本発明の架橋型ポリアミド系樹脂は架橋構造または分岐構造が形成され、熔融粘度が上昇していることがわかった。一方、比較例2、3の結果から明らかなように、ラジカル発生剤又は多官能モノマーのいずれか一方を添加するだけでは、架橋構造または分岐構造は形成されず、熔融粘度の

上昇は認められなかった。さらに、実施例1の結果より、ラジカル発生剤及び多官能モノマーの添加量が比較的少ない場合は、熔融粘度は増加するがゲルの生成がない分岐型のポリアミド系樹脂が選択的に得られることがわかった。一方、実施例6、7の結果より、ラジカル発生剤及び多官能モノマーの添加量を比較的多くすると、ゲル分率が高い高架橋型のポリアミド系樹脂が得られることがわかった。

#### 【0048】

- 10 【発明の効果】以上詳述したように、本発明のポリアミド系樹脂組成物にはポリアミド系樹脂に高温下で効率よくラジカルを発生する化合物と多官能モノマーが配合されているために、架橋または分岐構造を有した熔融粘度の高い架橋型ポリアミド系樹脂を容易に得ることができる。本発明の架橋型ポリアミド系樹脂の熔融粘度は、ラジカル発生剤および多官能モノマーの添加量により容易に調整できる。従って、所望の熔融粘度に調整後、射出成形、押出し成形、ブロー成形等により各種成形品を得ることができる。さらに、本発明の架橋型ポリアミド系樹脂は、架橋または分岐構造を有しているもので、耐熱性や機械的性質等に優れた成形材料として有用である。
- 20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

C08K 5/06

C08L 65/00

F I

テーマコード\* (参考)

C08K 5/06

C08L 65/00

Fターム(参考) 4F070 AA54 AC32 AC33 AC38 AC44  
AC45 AC84 AE08 GA09 GB02  
4J002 AC033 CE002 CH053 CL011  
CL031 CL051 EA046 EA047  
EB126 EB136 ED056 EH077  
EH147 EU027 EU187 EU197  
FD010 FD140 FD142 FD146  
FD150 FD153 FD157



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**